

## DE3508600

### Publication Title:

Process for the production of resin-impregnated substrates for use in the production of laminates for printed circuits, and preregs and laminates produced thereby

### Abstract:

#### Abstract of DE3508600

A process for the production of resin-impregnated substrates for use in the production of laminates for printed circuits, where the substrate is impregnated with a solution containing epoxy resins, phenol compounds, curing agents, accelerators, novolak and solvents, and is pressed to give the prepreg, and to laminates and multi layers produced therefrom. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

16 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

17 **Offenlegungsschrift**  
**DE 3508600 A1**

21 Aktenzeichen: P 35 08 600.9  
22 Anmeldetag: 11. 3. 86  
43 Offenlegungstag: 11. 9. 86

51 Int. Cl. 4:  
**H05K 1/03**  
C 08 L 63/00  
C 08 L 61/10  
C 08 J 5/24  
B 32 B 27/38  
B 32 B 15/08

**Schönrodeigentum**

**DE 3508600 A1**

71 Anmelder:

Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf, DE

72 Vertreter:

Müller-Gerbes, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 5300 Bonn

73 Erfinder:

Franz, Arnold, Dipl.-Ing.; Stein, Werner, 5210  
Troisdorf, DE; Szemkus, Dieter, 5203 Much, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Verfahren zur Herstellung von mit Harz imprägnierten Substraten zur Verwendung bei der Herstellung von Laminaten für gedruckte Schaltungen und danach hergestellte Prepregs und Laminat

Verfahren zur Herstellung von mit Harz imprägnierten Substraten zur Verwendung bei der Herstellung von Laminaten für gedruckte Schaltungen, wobei das Substrat mit einer Lösung, enthaltend Epoxidharze, Phenolverbindungen, Härter, Beschleuniger, Novolak sowie Lösungsmittel imprägniert wird und zum Prepreg verpresst wird, sowie hieraus hergestellte Laminat und Multilayer.

**DE 3508600 A1**

1                    P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von mit Harz imprägnierten Substraten zur Verwendung bei der Herstellung von Laminaten für gedruckte Schaltungen, wobei das Substrat mit einer etwa 40 bis 80%, vorzugsweise 50 bis 70% Lösung, enthaltend Epoxidharze, Phenolharze, Novolak, Härter und Beschleuniger sowie Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch für die Harze und Härter, imprägniert und bei Temperaturen von etwa 130° bis 220° C während etwa 3 bis 15 min. zum Prepreg mit halb ausgehärteten B-Zustand vorgetrocknet wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Imprägnierlösung auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze
- 0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolverbindung
- 10 bis 20 Gew.-Teile Härter
- 6 bis 16 Gew.-Teile Novolak
- 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger
- verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Beschleuniger 1 bis 5 Gew.-Teile polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung zugegeben werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Beschleuniger 0,03 bis 0,3 Gew.-Teile tertiäre Amine, wie Benzyltrimethylamin oder Imidazole, wie 2-Ethyl-4-methylimidazol der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung zugegeben werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Novolak auf Phenolbasis mit einem Gehalt an freiem Phenol von weniger als 5%, vorzugsweise weniger

- 1 als 2 % verwendet wird.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß als  
Epoxyharze Bisphenol-A-Epoxyharz, Bisphenol-F-  
Epoxyharz, epoxidiertes Bisphenol-A, epoxidierte  
zweiwertige Phenole, epoxidiertes Phenol-Novolak  
oder epoxidiertes Kresol-Novolak oder Mischungen  
hieraus verwendet werden.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß Epoxyharze und  
bromierte Bisphenol-A-Epoxyharze mit einem Brom-  
gehalt von etwa 40 bis 45 % im Verhältnis 40 zu 60  
bis 60 zu 40 verwendet werden.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß als  
Phenolverbindung zweiwertige Phenole, insbesondere  
Bisphenol-A und / oder Tetrabrombisphenol-A ver-  
wendet werden.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß als  
Härter aromatische Diamine, insbesondere Diamino-  
diphenylsulfon verwendet werden.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß als  
Lösungsmittel für die Harz-Härter-Mischung aromati-  
sche Lösungsmittel wie Xylol, Toluol und Ethyl-  
benzol, oder Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon,  
Diacetonalkohol sowie Glykolether oder Mischungen  
30 hiervon verwendet werden.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß als  
Substrat textile Flächengebilde auf Basis von  
Glasfasern mit einem Flächengewicht von 25 bis  
250 g/m<sup>2</sup> eingesetzt werden.

- 3 -

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet;  
daß als Imprägnierlösung auf 100 Gew.-Teile  
Epoxidharze
- 12 bis 20 Gew.-Teile Härter
- 7 bis 12 Gew.-Teile Novolak auf Phenolbasis mit  
einem Gehalt an freiem Phenol  
von weniger als 2%
- 1 bis 3 Gew.-Teile Dimethylformamid als Be-  
schleuniger
- verwendet wird.
12. Prepreg hergestellt nach dem Verfahren nach einem  
der Ansprüche 1 bis 11.
13. Ein- oder beidseitig mit Kupferfolie kaschiertes  
Laminat hergestellt durch Verpressen bei Drucken  
von 20 bis 100 bar unter Verwendung von Prepregs  
nach Anspruch 12, mit einer Glasübergangstemperatur  
T<sub>g</sub> von mindestens 170° C.
14. Mehrschicht-Laminat hergestellt unter Verwendung  
von Prepregs nach Anspruch 12 und Laminat nach  
Anspruch 13 mit einer Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub>  
von mindestens 170° C.
15. Ein- oder beidseitig mit Kupferfolie kaschiertes  
Laminat hergestellt unter Verwendung von Prepregs  
nach Anspruch 12 zumindest für die äußeren Lagen.
16. Mehrschicht-Laminat hergestellt unter Verwendung  
von Prepregs nach Anspruch 12 und/oder Laminat  
nach Anspruch 13 zumindest für die jeweils äußeren  
Lagen.

PATENTANWALTIN  
MARGOT MÜLLER-GERBES

3508600

DIPL.-ING.

4.

RHEINAUSTRASSE 30-32  
D-5300 BONN 3  
TELEFON 0228-460178  
TELEX 8869264 PAT D

1

Bonn, 8.3.1985

PH 8506

DYNAMIT NOBEL AG  
5210 Troisdorf

- 5 Verfahren zur Herstellung von mit Harz imprägnierten Substraten zur Verwendung bei der Herstellung von Laminaten für gedruckte Schaltungen und danach hergestellte Prepregs und Lamine.
- 10 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von mit Harz imprägnierten Substraten zur Verwendung bei der Herstellung von Laminaten für gedruckte Schaltungen, wobei das Substrat mit einer etwa 40 bis 80% vorzugsweise 50-70%igen Lösung, enthaltend Epoxidharze,
- 15 Phenolharze, Novolak, Härter und Beschleuniger sowie Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch für die Harze und Härter, imprägniert und bei Temperaturen von etwa 130° - 220°C während etwa 3-15 Minuten zum Prepreg mit halb ausgehärteten B-Zustand vorgetrocknet wird. Aus
- 20 diesen Prepregs werden dann unter Anwendung von Druck und Wärme und gegebenenfalls aufgelegten Kupferfolien die Lamine hergestellt und zu gedruckten Schaltungen weiterverarbeitet.
- Nach der DE-AS 23 05 254, soll das Herstellen von Prepregs
- 25 durch Erhöhung der Reaktivität der Harz-Härter-Mischung und Steigerung der Imprägniergeschwindigkeit wirtschaftlicher gemacht werden. Zu diesem Zweck wird vorgeschlagen,

- 2 -  
5.

- 1 auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz Novolak in Mengen von 18 Gew.-Teilen der Imprägnierlösung zuzusetzen. Die hierbei erhaltenen Prepregs werden in üblichen Verfahren zu Schichtpreßstoffen verpreßt, die z.B. der international genormten G 11 Qualität entsprechen.
- 5 Eine Veränderung der mechanisch physikalischen Eigenschaften der unter Anwendung des Verfahrens nach der DE-AS 23 05 254 durch den Zusatz von Novolak hergestellten Prepregs und Lamine in gezielter Weise ist nicht offenbart bzw. hieraus bekannt.
- 10 Nach der EP-PS 00 27 568 wird ein Verfahren zum Herstellen von wärmefesten Schichtpreßstoffen mit hohen elektrischen Werten beschrieben, das sich durch die Verwendung spezieller Epoxidharze als Imprägnierharze für die Prepregs auszeichnet, wobei jedoch nur Glasübergangs-
- 15 temperaturen von etwa 126° C für aus solchen Prepregs durch Verpressen hergestellte Lamine erreicht werden.
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Wärmefestigkeit von Schichtpreßstoffen für gedruckte Schaltungen über das bekannte Maß hinaus zu erhöhen, um die
- 20 gewünschten Genauigkeiten und geringe Fehlerquoten bei der Herstellung der gedruckten Schaltungen bei erhöhten Verarbeitungstemperaturen und Löttemperaturen von 260°C und mehr durch erhöhte thermische Beständigkeit zu ermöglichen, d.h. insbesondere eine geringe Ausdehnung des
- 25 Laminates und hohe Haftkraft bei erhöhter Temperatur der Kupferfolie am Laminat zu gewährleisten.
- Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe in überraschender Weise dadurch, daß für die Herstellung der Lamine Prepregs verwendet werden, für deren Herstellung als
- 30 Imprägnierlösung auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz 0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolverbindung, 10 bis 20 Gew.-Teile Härter, 6 bis 16 Gew.-Teile Novolak und 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger verwendet werden.

- 6 -

- 1 Es war völlig unterwartet, daß der Zusatz von Novolak  
die Eigenschaften der Prepregs im endausgehärteten  
Zustand gerade innBezug auf die Wärmefestigkeit wesent-  
lich verbessert und hieraus  
5 hergestellte Lamine eine GlasÜbergangstemperatur von  
mindestens 170°C, bevorzugt mindestens 175°C erreichen.  
Die gewünschte Reaktivität der Imprägnierlösung für ein  
wirtschaftliches Verfahren kann ebenfalls eingestellt  
werden. Desweiteren weisen Lamine hergestellt unter  
10 Verwendung erfindungsgemäß hergestellter Prepregs eine  
erhöhte Schälfestigkeit zwischen Metallauflege, d.h.  
Kupferfolie bei erhöhter Temperatur des Laminates auf,  
ebenso ist die Chemikalienbeständigkeit verbessert.
- Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren  
15 Novolake auf Phenolbasis mit einem Gehalt an freiem  
Phenol von weniger als 5%, vorzugsweise weniger als  
2% verwendet.
- Bevorzugt werden Novolakharze mit einem Schmelzpunkt  
im Bereich von 68 bis 78°C eingesetzt, die bei 150° C  
20 eine Härtingszeit von etwa 100 bis 200 sec aufweisen.  
Bsonders vorteilhaft läßt sich die Erfindung bereits  
mit Novolak mit einem Gehalt an freiem Phenol von 1%  
oder weniger durchführen.
- Der Zusatz von Novolak zu der Imprägnierharzlösung  
25 bewirkt offenbar eine höhere Vernetzungsdichte des  
Prepregs bei der Vorvernetzung, die sich dann bei der  
vollständigen Aushärtung beim Herstellen der aus den  
Prepregs geschichteten Lamine in dem hohen Wert der  
Glasübergangstemperatur der Lamine, die erzielt wer-  
30 den, auswirkt. Hierbei wird gemäß der Erfindung ein  
Maximum der Werte der Glasübergangstemperaturen im voll-  
ausgehärteten Zustand bei einem Zusatz von 7 bis 12  
Gew.-% Novolak, bezogen auf Epoxidharz erreicht, wobei  
der Tg bis 190° C ansteigt, während bei Novolakanteilen  
35 über 12 Gew.-% der Tg kontinuierlich abfällt, und mit  
Novolakanteilen über 16 Gew.-% nicht mehr die gewünschte



- 4 - 7 -

- hohe thermische Beständigkeit der Lamine erreichbar ist.
- 1 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Prepregs hergestellt werden, die bei der Weiterverarbeitung zu Schichtpreßstoffen der unterschiedlichsten Aufbauten unter vollständiger Aushärtung diesen eine bisher nicht
- 5 mögliche Wärmefestigkeit verleihen, die sich u.a. durch die sehr hohe erreichbare Glasübergangstemperatur bemerkbar macht. Hieraus resultieren für die mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten und zu Laminen weiterverarbeiteten Prepregs weitere Über-
- 10 raschend vorteilhafte Eigenschaften wie Erhalt einer erhöhten Haftkraft bei Löttemperaturen um und über 260°C, geringere Ausdehnung bei erhöhten Temperaturen, hohe thermische Beständigkeit (im Vergleich zu Laminen mit niedrigerer Glasübergangstemperatur) und hohe Chemikalien- und Measling-Beständigkeit.
- 15 Geeignete Lösungsmittel für die Harz-Härtermischung sind aromatische Lösungsmittel wie Xylol, Toluol und Ethylbenzol, oder Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol sowie Glykolether wie
- 20 Äthylenglykolether, Ethylenglykolether, Ethylenglykol-n-butylether, Diethylenglykolether, Diethylenglykol-n-butylether, Propylenglykolether, Dipropylenglykolether, und Mischungen hieraus. Auch halogenierte Lösungsmittel wie Trichloräthylen und Methylenchlorid kommen in Frage.
- 25 Geeignete Epoxidharze zur Verwendung mit der Erfindung sind Bisphenol-A-Epoxidharz, Bisphenol-F-Epoxidharz, epoxidiertes Bisphenol-A, epoxidiertes Phenol-Novolak, epoxidierte zweiwertige Phenole, und epoxidiertes Kre-
- 30 sol-Novolak oder auch Mischungen davon. Die Epoxid-Äquivalent-Gewichte können hierbei zwischen etwa 180 bis über 400 betragen. Sofern die Schichtpreßstoffe flammfest ausgerüstet werden sollen, können z.B. bromierte Bisphenol-A-Epoxidharze mit einem Bromgehalt von etwa
- 35 40 - 45 % mit den Epoxidharzen im Verhältnis von 40 zu 60 bis 60 zu 40 eingesetzt werden.

- 1 Des weiteren ist es möglich zusätzlich zu den Epoxidharzen auch zweiwertige Phenolverbindungen, insbesondere Bisphenol-A und/oder Tetrabrombisphenol-A der Imprägnierlösung zuzugeben.
- 5 Als Härter kommen insbesondere aromatische Diamine, wie Diaminodiphenylsulfon zur Anwendung, die sich bei der Herstellung von Laminaten für die Herstellung gedruckter Schaltungen seit langem bewährt haben. Jedoch ist der Einsatz anderer geeigneter Härter, wie beispielsweise
- 10 in den eingangs zitierten Druckschriften aufgeführt, in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht ausgeschlossen. Vorzugsweise werden 15 bis 20 Gew.-Teile Härter auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze eingesetzt. Die Härter können auch gelöst in z.B. Aceton, Butanon,
- 15 Methylglykol werden.
- Die Harz-Härter-Lösung ohne Beschleuniger hat in der Regel, je nach Zusammensetzung, eine Reaktivität um etwa 500 sec. auf einer 170°C heißen Gelierzeitplatte gemessen. Es ist nun erwünscht, durch Zusatz von Beschleuniger die Reaktivität der Imprägnierlösung auf
- 20 etwa 150 bis 300 sec. bei Imprägniertemperaturen zwischen etwa 160° bis 220°C zu erhöhen. Ist die Imprägnierlösung bereits ausreichend reaktiv, z.B. bei Verwendung von hochfunktionellen Epoxidnovolaken, so entfällt der
- 25 Zusatz von Beschleuniger, das ist jedoch der Ausnahmefall.
- Als Beschleuniger werden üblicherweise tertiäre Amine, wie Benzyl dimethylamin oder Imidazole, wie 2-Ethyl-4-Methylimidazol der Lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung bevorzugt in Mengen von 0,03 bis 0,3 Gew.-Teilen
- 30 bezogen auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze zugegeben werden. Es hat sich jedoch überraschend herausgestellt, daß es auch möglich ist, die Reaktivität durch Zusatz geringer Mengen ausreichend polarer Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid in der
- 35 Funktion als Beschleuniger in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Mengen von 1 bis 5 Gew.-Teilen bezogen

- 9 -

1 auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze<sup>en</sup> der Lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung einzustellen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Harz-Härter-Mischung diese als Beschleuniger eingesetzten speziellen Lösungsmittel nicht als Lösungsmittel enthält, sondern andere Lösungsmittel.

5 Das Dimethylformamid beispielsweise, in der erfindungsgemäßen Verwendung von geringen Mengen als Beschleuniger, bewirkt beim Imprägnieren eine hohe Reaktivität, d.h. hohe Imprägniergeschwindigkeiten können realisiert werden, während beim späteren Verpressen des Prepregs zum  
10 Laminat, dadurch, daß sich dieser Beschleuniger verflüchtigt, die Reaktivität wieder gesenkt ist, was sich günstig auf das Verpressen auswirkt.

Das Dimethylformamid als Beschleuniger, in geringen  
15 Mengen eingesetzt, jedoch nicht als Lösungsmittel in großen Mengen, fördert offenbar die Vernetzungsreaktion der Epoxidharze zu höhermolekularen Harzen und gleichzeitig seitliche Kettenverzweigungsbildung, so daß eine höhere Vernetzungsdichte der Imprägnierharzlösung beim  
20 Imprägnieren erzeugt wird, die sich dann positiv auf das spätere ausgehärtete Endprodukt auswirkt. Durch den geringfügigen Zusatz von Dimethylformamid wird eine besonders günstige Art der Vorvernetzung auch im Zusammenwirken mit dem Novolakzusatz während des Imprägnierens für das Prepreg erreicht. Dies alles zusammen  
25 bewirkt dann das Erzielen hochtemperaturfester Lamine mit sehr hohen Glasübergangstemperaturen unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Prepregs.

Es ist natürlich auch möglich, der Imprägnierlösung  
30 noch weitere Zusätze wie Farbstoffe oder Füllstoffe beizugeben.

Eine bevorzugte Ausbildung der Erfindung sieht den Einsatz eines Gemisches von im Verhältnis 1 zu 1 Epoxidharzen und bromierten Epoxidharzen, Novolak auf Phenolharzbasis,  
35 Härter und Dimethylformamid als Beschleuniger vor. Eine

- 10 -

- 1 bevorzugte Imprägnierlösung gemäß der Erfindung enthält auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz 12 bis 20 Gew.-Teile Härter, 7 bis 12 Gew.-Teile Novolak auf Phenolbasis mit einem freien Gehalt an Phenol von weniger als 2%  
5 und 1 bis 3 Gew.-Teile Dimethylformamid als Beschleuniger sowie anteilig Lösungsmittel ausgewählt aus den Lösungsmitteln gemäß Anspruch 9.

10 Als Substrate kommen bevorzugt textile Flächegebilde auf Basis von Glasfasern, wie Glasgewebe, Glasvliese, Glasmatten mit Flächengewichten von 25-250 g/m<sup>2</sup> zur Anwendung. Hiermit werden Prepregs hergestellt, die zur Weiterverarbeitung von Epoxidglaslaminaten verschiedener Aufbauten dienen, z.B. starre oder flexible Lamine und Multilayers.

- 15 Neben textilen Flächegebilden auf Glasfaserbasis können mit der Imprägnierharzlösung auf Gewebe oder Vliese z.B. auf Polyesterfaserbasis oder anderen Fasern imprägniert und zu Schichtpreßstoffen verpreßt werden.  
20 Die Prepregs weisen üblicherweise nach der Imprägnierung und Vorhärtung in den B-Zustand einen Harzgehalt von etwa 37 bis 45 oder mehr % auf.

Die erfindungsgemäß hergestellten Prepregs können in üblichen Herstellungsverfahren zu Laminaten und Multilayern durch Verpressen unter Anwendung von Wärme und Druck weiterverarbeitet werden, wobei Temperaturen von etwa 160 bis 220°C und Drucke von etwa 20 bis 100 bar zur Anwendung kommen.

- 25 Erfindungsgemäß hergestellte Lamine unter Verwendung von Prepregs, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weisen eine Glasübergangstemperatur von mindestens 170°C, bevorzugt mindestens 175°C, auf. Die Glasübergangstemperatur wird hierbei anhand des Temperaturverlaufes des Schubmoduls, der nach DIN 53445 aus  
35 Torsionsschwingungen ermittelt wird, für das ausgehärtete Harz gemessen.

- 8 - M.

- 1 Mit der Erfindung können ebenfalls Mehrschichtslamine,  
sogenannte Multilayer, mit einer GlasÜbergangstemperatur  
von mindestens 170°C hergestellt werden, sofern Prepregs  
und Lamine für den Aufbau des Multilayers verwendet  
5 werden, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren her-  
gestellt sind.

Es ist jedoch auch möglich, erfindungsgemäß hergestellte  
Prepregs nur beispielsweise als äußere hochtemperaturfeste  
Lagen von Laminaten oder Mehrschichtlamine wie Multi-  
10 layern zu verwenden, während die inneren Lagen beispiels-  
weise aus etwas preiswerter hergestellten Prepregs z.B.  
handelsübliche FR 4-Qualität aufgebaut sind. Üblicherweise  
sind die Lamine ein- oder beidseitig mit Kupferfolie  
in Dicken von 17 µm oder 35 µm kaschiert.

- 15 Die Erfindung wird nachfolgend an Beispielen näher er-  
läutert.

Mit den in der Tabelle I in den Beispielen 1 bis 5  
aufgeführten Imprägnierharzlösungen und Imprägnierdaten  
20 wurden Prepregs mit vorgehärtetem B-Zustand hergestellt.  
Für die Herstellung der Prepregs wurde ein Glasgewebe Typ  
7628 mit einem Flächengewicht von 200 g/m<sup>2</sup> und Z 6040  
Finish verwendet. Durch Zugabe eines Lösungsmittelgemisches  
von Methylglykol und Aceton im Verhältnis von 3 zu 1  
25 wurden jeweils etwa 65-%ige Harzlösungen hergestellt, d.h.  
ca 65% Feststoffanteile in der Imprägnierlösung. Die  
Beispiele 1 bis 3 stellen Ausführungen der Erfindung dar,  
das Vergleichsbeispiel 4 ein handelsübliches Prepreg der  
Qualität FR4 und Vergleichsbeispiel 5 ein Prepreg mit  
30 erhöhtem Phenol-Novolakanteil nach dem Stand der Technik.  
Die hergestellten Prepregs unterscheiden sich u.a. durch  
den Harzfluß, siehe Tabelle I.

Aus den in Tabelle I aufgeführten Prepregs wurden dann  
Lamine und Multilayer A bis E gemäß den in Tabelle II  
35 aufgeführten Aufbau und Preßdaten in einer Etagenpresse

- 12 -

1 hergestellt. Der Multilayer B enthält hierbei im Kern  
ein beidseitig mit Cu-Leiterbild kaschiertes Laminat A  
aus vier Prepregs gemäß Beispiel 1 Tabelle I und außen  
jeweils zwei Prepregs 1 gemäß Tabelle I. Alle Lamine  
5 und Multilayer A bis E sind beidseitig mit einer Kupfer-  
folie von 35  $\mu\text{m}$  kaschiert. A,B,E sind Lamine gemäß  
Erfindung, C ein handelsübliches FR4 Laminat und D ein  
Laminat gemäß Stand der Technik. In Tabelle III sind die  
Prüfwerte einiger wichtiger Eigenschaften der Lamine  
10 und Multilayer A bis E von Tabelle II zusammengestellt.  
Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte A,B,E zeigen  
wesentlich verbesserte Eigenschaften unter thermischer  
Belastung einschließlich Haftkraft bei 260°C,  
Pressure Cooker Test, thermische Ausdehnung und Löt-  
15 badtemperatur von über 280°C und haben alle eine Glas-  
übergangstemperatur  $T_g$  von 180°C verglichen mit den  
Laminen gemäß Stand der Technik C und D.  
Die Beständigkeit gegen Lösungsmittel wie Methylenchlorid,  
Polyethylenglykol, N-Methylpyrrolidon ist hervorragend.  
20 Die elektrischen Eigenschaften sind die gleich guten wie  
bei herkömmlichen FR4-Laminen, das gilt auch für eine  
sehr niedrige Feuchtigkeitsaufnahme. Auch die höchste  
Brennbarkeitsklasse VO wird nach UL-94 erreicht.  
Durch die geringe thermische Ausdehnung der erfindungs-  
25 gemäßen Lamine werden Hülse- und Kupferfolienrisse  
bei Temperaturschocks, denen die Lamine ausgesetzt  
werden, verringert.  
Der Pressure Cooker Test von Tabelle III wird bei La-  
gerung im Wasserdampf 125°C, nach Entnahme 20 sec.  
30 tauchen in Lötzinn durchgeführt. Angegeben wird die Zeit  
im Wasserdampf, nach welcher die Proben im Lötzinn  
keine Blasen zeigen.  
In der Zeichnung wird die Erfindung noch näher erläu-  
tert, es zeigen

35

Fig. 1

Darstellung der Haftkraft der La-  
minate anhand des Temperaturverlaufes

- 10 - 13.

- 1 Fig. 2 Darstellung des Ausdehnungskoeffizienten der Lamine anhand des Temperaturverlaufes
- Fig. 3 Darstellung der absoluten Ausdehnung der Lamine anhand des Temperaturverlaufes
- 5 Fig. 4 und 5 Querschnitte durch verschiedene Laminataufbauten
- Fig. 6 Querschnitt durch einen möglichen Multilayeraufbau.

10

In der Figur 1 ist die Haftkraft, schematisiert, abhängig von der Temperatur für Laminat C mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $120^\circ\text{C}$  und Laminat A mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $180^\circ\text{C}$  dargestellt.

15

Der hohe  $T_g$  des Laminates A bewirkt eine entsprechende analoge Verschiebung des Erweichungszustandes entsprechend  $T_g$  A-C, d.h. dem Differenzbetrag der Glasübergangstemperatur der Lamine A und C zu höheren Temperaturen, wobei zwar eine geringere Anfangshaftung

20

bei niedrigen Temperaturen des Laminates A vorhanden ist siehe Tabelle III, die jedoch durch eine höhere Resthaftigkeit bei hohen Temperaturen, d.h. Löttemperaturen ausgeglichen wird. Diese höhere Resthaftigkeit des Laminates A ist eine wertvolle Eigenschaft, die die höhere thermische Beständigkeit ausmacht.

25

Ebenso basiert auf der höheren Glasübergangstemperatur des Laminates A, wie in Figur 2 dargestellt, eine der Differenz der Glasübergangstemperaturen entsprechende Verschiebung des Ausdehnungskoeffizienten des Laminates zu höheren Temperaturen. Dies hat dann in absoluter

30

Ausdehnung nach Figur 3 betrachtet, erhebliche Vorteile für das Laminat A, da bei Löttemperaturen und Bearbeitungstemperaturen durch Bohren, Stanzen, etc. geringere thermische Ausdehnung des Laminates A im Vergleich zu

35

Laminat C auftritt, wodurch Kupferfolienrisse und andere Beschädigungen des Laminates seltener auftreten, d.h.

- 14 -

1 die Qualität wird verbessert und Ausschuß bei der Herstellung gedruckter Schaltungen verringert, siehe Werte der Tabelle III. In der Figur 4 ist beispielhaft der Aufbau eines Laminates 1 aus acht Prepregs 10 und einseitiger Kupferfolienauflage 2 dargestellt. Hierbei sind für ein Hochtemperaturlaminat alle acht Prepregs von gleicher Qualität in erfindungsgemäßer Ausbildung hergestellt. Es ist jedoch auch möglich, z.B. aus Kostengründen, innenliegende Prepregs mit einer preiswerteren nicht erfindungsgemäßen, sondern herkömmlichen Epoxidharzimprägnierlösung herzustellen, und nur die jeweils äußersten oder zwei äußersten Lagen mit erfindungsgemäßen Prepregs auszurüsten. In der Figur 5 ist ein solches symmetrisch aufgebautes Laminat 7 dargestellt, das erfindungsgemäße äußere Prepregs 10 und andere Kernprepregs 11 enthält.

In der Figur 6 ist einer von vielen möglichen Multilayer-Aufbauten gezeigt. Der Multilayer 3 enthält das Kernlaminat 1, das beispielsweise ausschließlich aus erfindungsgemäßen Prepregs oder aber nur aus herkömmlichen Prepregs oder gemischt, wie in Figur 5 gezeigt, bestehen kann. Das Kernlaminat 1 ist dann beidseitig mit weiteren Prepregs 10 erfindungsgemäßer Ausbildung beschichtet und außenseitig mit Kupferfolie 2 abgedeckt und zum Multilayer verpreßt. Auf dem Kernlaminat 1 sind die innenliegenden Leiterbilder 4 des Multilayers vorgesehen. Auch hier sind je nach gewünschtem Multilayer Eigenschaftsbild Kombinationen verschiedener ausgebildeter Prepregs möglich. In der Regel wird man für die äußeren Lagen das hochwertigere Material wählen.

Die als Beschleuniger ausgewählten und eingesetzten speziellen polaren Lösungsmittel sollten ein Dipolmoment von 3 oder mehr aufweisen.



Tabelle I

Beispiel-Nummer	1	2	3	4(v)	5(v)
Epoxidiertes Bisphenol-A (Epoxidäquivalent 220)	Gew.-T. 41	41	41		36,5
Bromiertes Epoxidharz 45% Brom- gehalt (Epoxidäquivalent 400)	Gew.-T. 41	41	41		36,5
Bromiertes Epoxidharz Bisphenol-A Gew.-T. 20% Bromgehalt (Epoxidäquivalent 450)				97	
Härter:					
DDS = Diaminodiphenylsulfon	Gew.-T. 15	DDS	15	DDS	13 DDS
DICY: Dicyandiamid					
Novolak, freies Phenol max. 1%	Gew.-T. 10	10	10		20
Beschleuniger:					
DMF = Dimethylformamid	Gew.T.				
EMI = 2-ethyl-4-methylimidazol	1,5 DMF	0,05 EMI	0,1 BDMA	0,2 BDMA	0,1 BDMA
BDMA = Benzyl-dimethylamin					
Gelierzzeit der Imprägnierlösung	sec.	200+20	200+20	200+20	200+20
Gemessen bei 170°C					
Temperatur der Imprägnieranlage	°C	180-200	180-200	180-200	150-170
Prepreg: Harzgehalt	%	40-43	40-43	40-43	40-43
Harzfluß	%	20-25	23-28	18-23	18-23
Gelierzzeit 170°C	sec.	100+20	100+20	100+20	100+20
Flüchtige Anteile	%	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabelle II

L a m i n a t e	A	B (ML)	C	D	F
Prepregs von Beispiel Nr. von Tabelle I	1	1, A	4	5	2
Anzahl der Prepregs	8	2 A(4)	2 8	8	8
Wärmedurchgang in der Aufheizphase	2-5	2-20	2-5	2-5	2-5
Backtemperatur	200	200	200	180	200
Backzeit	120	120	75-90	75-90	120
Druck	50	20	50	50	50
Tempern der Lamine 60 min	-	-	-	190	-
Größe des Laminates	1	0,2	1	1	1
Enddicke des Laminates	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

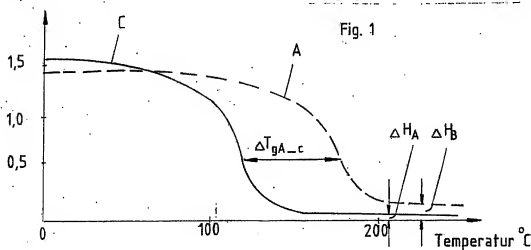
Tabelle III

L a m i n a t	A	B	C	D	E
Eigenschaft, Prüfmethode	Einheit				
Lötbadbeständigkeit mit Cu 260°C	>180	>180	>180	>180	>180
mit Cu 288°C	120	120	30	45	120
Brennbarkeit UL 94	VO	VO	VO	VO	VO
Aufnahme von					
N-Methylpyrrolidon	0,15	0,15	1,5	0,3	0,15
ohne Cu nach 30 min tauchen					
Glasübergangstemperatur Tg	180	180	120	150	180
DSC 10 °C/min Aufheizen	1,5	1,5	1,9	1,5	1,5
Haftkraft DIN 40802, Anlieferung bei 260°C	0,13	0,13	0,07	0,08	0,13
Pressure Cooker Test	>120	>120	45	60	>120
min					
Thermische Ausdehnung von	2,7	2,7	4,5	nicht	2,7
20 zu 260 °C	gemessen				

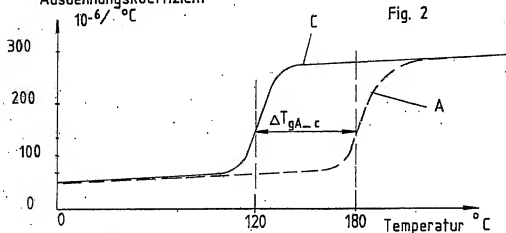
Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

35 08 600  
H 05 K 1/03  
11. März 1985  
11. September 1986

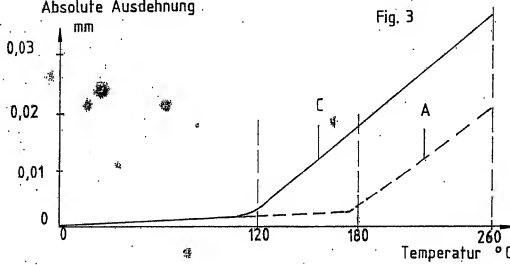
Haftkraft N/mm



Ausdehnungskoeffizient  
 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$



Absolute Ausdehnung  
mm



11 05 85

3508600

